

CLIPPEDIMAGE= JP401093470A

PAT-NO: JP401093470A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 01093470 A

TITLE: CERAMIC SINTERED MATERIAL

PUBN-DATE: April 12, 1989

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

SAYANO, AKIO

KOMATSU, MICHIIYASU

AMIJI, NOBORU

CHIBA, NOBUYUKI

OTA, HIROYASU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

TOSHIBA CORP

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP62247538

APPL-DATE: September 30, 1987

INT-CL (IPC): C04B035/58

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a sintered material composed mainly of silicon nitride and having excellent uniformity between the part near the surface and the core part, by forming and sintering silicon nitride using a sintering assistant composed of a rare-earth metal oxide, aluminum oxide and titanium oxide.

CONSTITUTION: The objective sintered material is produced by forming a ceramic mixture containing 1~10wt.% of a rare-earth metal oxide, 1~10wt.% of aluminum oxide and 0.1~5wt.% of titanium oxide as sintering assistants and the remaining part of silicon nitride. The sum of the

components to be added  
as sintering assistants is preferably 0.5~20wt.% based  
on the whole ceramic  
mixture. The amount of the sintering assistant component  
is properly selected  
according to the sintering method. For example, a  
high-density and  
high-strength sintered material can be produced by the  
addition of a small  
amount of the sintering assistant in the case of hot-press  
compared with  
sintering under normal pressure or under pressure in an  
atmosphere. In the  
above case, sufficient effect can be attained by using a  
small amount of  
titanium oxide i.e, about 0.1~1wt.% based on the whole  
ceramic mixture.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報(A)

平1-93470

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>  
C 04 B 35/58識別記号  
1 0 2庁内整理番号  
K-7412-4G

⑭ 公開 平成1年(1989)4月12日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 セラミックス焼結体

⑯ 特 願 昭62-247538

⑰ 出 願 昭62(1987)9月30日

⑱ 発 明 者 佐 谷 野 顕 生 神奈川県横浜市磯子区新杉田町8 株式会社東芝横浜事業  
所内⑲ 発 明 者 小 松 通 泰 神奈川県横浜市磯子区新杉田町8 株式会社東芝横浜事業  
所内⑲ 発 明 者 網 治 登 神奈川県横浜市磯子区新杉田町8 株式会社東芝横浜事業  
所内⑲ 発 明 者 千 葉 信 行 神奈川県横浜市磯子区新杉田町8 株式会社東芝横浜事業  
所内

⑳ 出 願 人 株 式 会 社 東 芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

㉑ 代 理 人 弁 理 士 須 山 佐 一  
最終頁に続く

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

セラミックス焼結体

## 2. 特許請求の範囲

(1) 焼結助剤として希土類酸化物を1~10重量%、酸化アルミニウム1~10重量%および酸化チタン0.1~5重量%を含み、残部が実質的に窒化ケイ素からなるセラミックス混合物を成形、焼成してなることを特徴とするセラミックス焼結体。

(2) 焼結助剤の総添加量は、セラミックス混合物中の0.5~20重量%の範囲である特許請求の範囲第1項記載のセラミックス焼結体。

(3) 酸化チタン0.1~1重量%を含み、焼成がホットプレス法による特許請求の範囲第1項または第2項記載のセラミックス焼結体。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔発明の目的〕

(産業上の利用分野)

本発明は、表面近傍部と内部との均質性に優れた窒化ケイ素を主成分とするセラミックス焼結

体に関する。

(従来の技術)

近年、窒化ケイ素を主成分とするセラミックス焼結体は、高温強度や熱衝撃性等に優れているため、ガスタービン翼、エンジン用部材、各種温度センサの保護容器等の耐熱エンジニアリング材料として注目を集めているほか、耐摩耗性にも優れていることからベアリング用転動体等の摺動部材として、また溶融金属に対する耐食性が優れていることから耐溶湯材料等、幅広い分野における用途への応用が期待されている。

ところで、窒化ケイ素自身は焼結性が極めて悪く、この窒化ケイ素を主成分とするセラミックス焼結体の製造方法としては、現在のところ添加物による緻密化焼結、窒化反応を利用する反応焼結に大別できる。これらの焼結方法のうち、前者の添加物による緻密化焼結は、各種の焼結方法と組合せての使用が可能であり、例えば窒化ケイ素粉末に焼結助剤を添加した混合粉末を用いて、スリップキャスト法、射出成形法、プレス法等

の各種の方法により形成したセラミックス成形体を常圧下や雰囲気加圧下で焼結したり、ホットプレス法により成形と焼結とを一工程で行う等、形状や用途に応じて各種方法が利用されている。この緻密化焼結に使用される添加物としては、 $\text{Mo}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Y}$ 、 $\text{Sc}$ 、 $\text{La}$ 、 $\text{Ce}$ 等の酸化物や窒化物等が知られており、単独またはこれらの組合せにより使用されている。これらの焼結助剤のうちでも、酸化イットリウム-酸化アルミニウム系が焼結促進効果が高いことからよく用いられている。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、上述した焼結助剤を使用した窒化ケイ素の焼結法において、ホットプレス法を適用した場合、モールド等として使用するカーボン治具からの有害雰囲気による影響や離型剤として使用する窒化ホウ素と反応して、得られる焼結体の表面に反応層が形成されるという問題があった。これは、焼結時に微量生成する酸化ケイ素が表面より揮散し、窒化ホウ素や遊離カーボンと反応するためと考えられる。この表面の反応層は灰

白色～灰色を呈し、焼結体内部の黒色とは明らかに組成を異にすることがわかっている。そして、この表面反応層の存在により、表面近傍部における機械的強度が低下したり、さらには耐熱衝撃性が低下する等、各種の問題が生じている。

このようにホットプレス法で得られる窒化ケイ素の焼結体は表面に反応層が形成されてしまうため、均質なものとするためには表面近傍部をかなりの範囲にわたって研削しなければならなかった。

また、常圧下や雰囲気加圧下における焼結法においても、焼成時において使用するさや等によってホットプレス法よりは反応量が少ないながらも表面に灰白色の反応層が形成され、同様な問題が生じている。また、これらの焼結方法は大型や複雑形状のものも焼成することが可能であるという特徴を有していることから、焼結体の形状によっては表面の研削が不可能な場合もあり、この表面反応層の影響によって温度差が大きくその変化の時間が短い激しい熱衝撃に対する耐久性が低下してしまうという問題があった。

本発明はこのような従来の事情に対処してなされたもので、表面に反応層が形成されることを極力防止し、表面近傍部と内部との均質性が良好な窒化ケイ素を主成分とするセラミックス焼結体を提供することを目的とする。

[発明の構成]

(問題点を解決するための手段)

本発明のセラミックス焼結体は、焼結助剤として希土類酸化物を1～10重量%、酸化アルミニウム1～10重量%および酸化チタン0.1～5重量%を含み、残部が実質的に窒化ケイ素からなるセラミックス混合物を成形、焼成してなることを特徴としている。

本発明に使用する希土類酸化物としては、酸化イットリウム、酸化セリウム、酸化ネオジム、酸化ランタン等が例示され、これらの単体または混合物として用いられる。なお、これらの希土類酸化物は、加熱により酸化物となる希土類化合物も適用できる。これらのうち特に酸化イットリウムは得られる焼結体の結晶粒を長柱状にし、高剛

性化や高強度化に寄与するため好ましい。

これらの希土類酸化物および酸化アルミニウムは共に液相を生じさせ焼結促進剤として寄与するものであり、その添加量はそれぞれ全セラミックス混合物中の1～10重量%の範囲であり、この範囲において特に得られる焼結体の機械的強度および耐熱衝撃性が優れたものとなる。

また、本発明に使用する酸化チタンは、焼成時に生じる酸化ケイ素の揮散を防止し、反応層の形成を極力少なくするとともに、焼成後は粒界に $\text{Ti-N}$ 化合物等の形態で析出し、焼結体の緻密化を促進して耐熱衝撃性の向上に寄与するものである。この酸化チタンの添加量は全セラミックス混合物中の0.1～5重量%の範囲であり、この添加量が0.1重量%未満では上述の効果が十分に得られず、5重量%を超えて用いてもそれ以上の効果向上にはつながらない。

これらの焼結助剤として添加する成分は、その合計量が全セラミックス混合物中の0.5～20重量%の範囲であることが好ましい。この添加量が

0.5重量%未満では液相焼結促進の効果が充分に得られず、また20重量%を超えると窒化ケイ素本来の特性を損ねる可能性がある。

なお、これら焼結助剤としての成分の添加量は、その焼結方法によって適宜選択されるものであり、例えばホットプレス法による場合には、常圧下や雰囲気加圧下での焼結に比べて少量の添加で高密度でかつ高強度な焼結体が得られ、酸化チタンの添加量も全セラミックス混合物中の0.1～1重量%程度の低添加量でその効果を充分に発揮する。

本発明のセラミックス焼結体は、上記各組成成分を所定範囲内の組成比で含む混合物をまず所要の形状に成形し、この成形体を不活性ガス雰囲気中による常圧下や加圧下で1600℃～1900℃程度の温度で焼成したり、あるいは300～500kg/cm<sup>2</sup>程度の圧力で、1600～1900℃程度の温度におけるホットプレス法によって得られる。また、熱間静水圧焼結法(HIP)の併用等も有効である。

#### (作用)

本発明の窒化ケイ素を主成分とするセラミッ

末100重量部に対してバインダ5重量部を添加配合し、これを圧力400kg/cm<sup>2</sup>、温度1700℃の条件でホットプレスして62mm×36mm×5mmのセラミックス焼結体を作製した。

このようにして得たセラミックス焼結体を用いて各種特性を測定したところ、表面反応層の厚さ約100μm、焼結体密度3.246g/cm<sup>3</sup>、常温における抗折強度123kg/cm<sup>2</sup>、1200℃における抗折強度60kg/cm<sup>2</sup>と各々良好な結果が得られた。なお、表面反応層の厚さはEPMAによる元素分析により測定し、抗折強度は3点曲げ強度試験によるもので、試料サイズ3mm×4mm×40mm、試験条件はクロスヘッドスピード0.5mm/分、スパン30mm、各温度における測定は4回行いその平均値で示した。

#### 実施例2、3

実施例1で使用した窒化ケイ素粉末、酸化イットリウム粉末、酸化アルミニウム粉末および酸化チタン粉末をそれぞれ第1表に示す組成比で混合して原料粉末を調整し、実施例1と同一条件でセラミックス焼結体を作製した。

クス焼結体においては、焼結助剤として希土類酸化物および酸化アルミニウムと併用して酸化チタンを使用しているの、例えば常圧下や雰囲気加圧下における焼結法によれば、この酸化チタンが焼成時に生じる酸化ケイ素の揮散を阻止し、反応層の形成を防止して表面近傍部と内部との均質性を向上させ、耐熱衝撃性に優れた表面も黒色のセラミックス焼結体となる。また、ホットプレス法による場合のように反応層が形成しやすい場合においても、その形成厚さを極力少なくし、極僅かな研削量で均質なものが得られる。

#### (実施例)

以下、本発明を実施例によって説明する。

#### 実施例1

平均粒径0.8μmの窒化ケイ素粉末92.75重量%、平均粒径0.9μmの酸化イットリウム粉末5重量%、平均粒径0.5μmの酸化アルミニウム粉末2重量%および平均粒径0.2μmの酸化チタン粉末0.25重量%をボールミルにより約24時間混合して原料粉末を調整した。次いで、この原料粉

このようにして得たセラミックス焼結体を用いて、実施例1と同一条件で各種特性の測定を行った。その結果も合わせて第1表に示す。

なお、表中の比較例1は本発明との比較のために掲げたものであり、実施例1で使用した窒化ケイ素粉末、酸化イットリウム粉末、酸化アルミニウム粉末を各々93重量%、5重量%、2重量%で含有する原料粉末を用いて、実施例1と同一条件で作製したセラミックス焼結体である。

(以下空白)

第 1 表

		実施例		比較例
		2	3	1
原料組成	$Si_3N_4$	92.5	92	93
	$Y_2O_3$	5	5	5
	$Al_2O_3$	2	2	2
	$TiO_2$	0.5	1	—
密度、 $g/cm^3$		3.244	3.246	3.246
表面反応層厚さ、 $\mu m$		85	75	700
抗折強度 $kg/cm^2$	常温	125	128	125
	1200℃	58	55	66

\*：原料組成は重量％で示す。

第1表の結果からも明らかなように、本発明のセラミックス焼結体は機械的強度の低下もほとんどなく表面反応層の形成量が極めて少なくなり、これにより極僅かな研削量で強度に優れ均質なセラミックス焼結体を得られる。

これら実施例の結果から明らかなように、均質性の要求されるベアリング用転動体やブロック

クル試験を行ったところ、1000サイクルの試験後にもクラックや破損等の欠陥は生じず、耐熱衝撃性に優れたものであった。

また、実施例1で使用した窒化ケイ素粉末、酸化イットリウム粉末、酸化アルミニウム粉末を各々90重量％、4.5重量％、5.5重量％を使用して実施例4と同一条件で得たセラミックス焼結体は、実施例4と同一条件による熱サイクル試験において40サイクル後に変色およびクラックの発生が認められた。

この実施例の結果からも明らかなように、温度差が大きくその変化時間の短い激しい熱衝撃の加わるような部材、例えば各種温度センサ用保護容器として本発明のセラミックス焼結体を用いることにより、信頼性に優れたものが得られる。

#### 〔発明の効果〕

以上説明したように本発明のセラミックス焼結体によれば、焼結助剤として希土類酸化物および酸化アルミニウムと併用して酸化チタンを用いているので、離型材として使用する窒化ホウ素や焼

ージ等として本発明のセラミックス焼結体を用いることにより、高品質のものを低コストで得られる。

#### 実施例4

実施例1で使用した窒化ケイ素粉末、酸化イットリウム粉末、酸化アルミニウム粉末および酸化チタン粉末を各々88.5重量％、4.5重量％、5.5重量％、1.5重量％で含有する原料粉末を用いて、この原料粉末100重量部に対して水5重量部と適量の分散剤およびバインダを加え、ポットミルにより混合してスリップを作製した。次いで、このスリップを石膏型に流し込み、最大径100mm、最小径50mm、内径40mmの円筒型の試験片モデルを成形した。次いで、この成形体を約700℃で脱脂した後、窒素ガス雰囲気中、約1700℃、2時間の条件で焼成して、セラミックス焼結体を得た。

このようにして得たセラミックス焼結体は黒色を呈していた。また、このセラミックス焼結体を用いて、25℃×30秒+1000℃×30秒（昇温および降温速度1000℃/分）を1サイクルとして熱サイ

クル試験中の遊離カーボン等との反応が極力防止され、反応層の形成が防止されるか、あるいは反応層が形成されても極めて少なくなり、極僅かな研削量で表面近傍部と内部との均質性に優れ、かつ耐熱衝撃性に優れた部材が得られる。

出願人 株式会社 東芝  
代理人 弁理士 須山 佐一

第1頁の続き

②発 明 者    大   田            博   康    神奈川県横浜市磯子区新杉田町8    株式会社東芝横浜事業  
所内